

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/007210
REC'D 10 JUN 2004
WIPO
PCT
20.5.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-165200
[ST. 10/C]: [JP2003-165200]

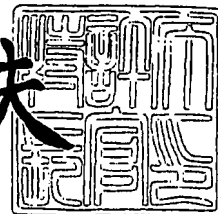
出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3014553

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03372-010

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 2 番 3 号 昭和電工株式会
社内

 【氏名】 齋 藤 信

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 2 番 3 号 昭和電工株式会
社内

 【氏名】 植 田 隆

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 2 番 3 号 昭和電工株式会
社内

 【氏名】 谷 隆 士

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 2 番 3 号 昭和電工株式会
社内

 【氏名】 中 村 圭 一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815946

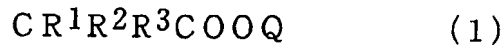
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

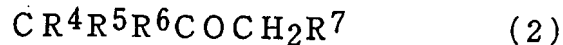
【発明の名称】 β -ジケトン化合物、その金属錯体および金属化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

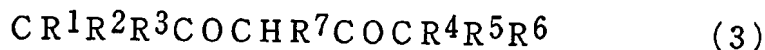
【請求項 1】 式 (1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を示し、Q はアルキル基を示す。) で表されるエステル化合物と式 (2)

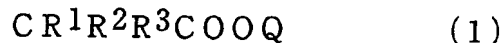


(但し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 R^7 は、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示す。) で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させる工程 1 を含むことを特徴とする式 (3)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、上記と同じ意味を示し、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の少なくとも一つは水素原子である。) で表される β -ジケトン化合物の製造方法。

【請求項 2】 式 (1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を示し、Q はアルキル基を示す。) で表されるエステル化合物、アミド系溶媒および尿素系溶媒から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物を溶媒として使用することを特徴とする請求項 1 に記載の β -ジケトン化合物の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 において、式 (1) で表される化合物がイソ酪酸アルキルエステルであり、式 (2) で表される化合物が 3-メチルブタノンであり、式 (3) で表される化合物が 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンであることを特徴とする 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 4】 イソ酪酸アルキルエステルを溶媒として使用し、それ以外の溶媒を使用しないで反応させることを特徴とする請求項 3 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 5】 溶媒としてアミド系溶媒または尿素系溶媒を使用することを特徴とする請求項 3 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 6】 溶媒が N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンから選ばれる溶媒の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 7】 溶媒が N, N-ジメチルホルムアミドおよび/または 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンであることを特徴とする請求項 6 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 8】 溶媒使用量が 3-メチルブタノンの 3 質量倍～30 質量倍であることを特徴とする請求項 4～7 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 9】 アルカリ金属アルコキシド触媒のアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムであることを特徴とする請求項 3～8 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 10】 アルカリ金属アルコキシド触媒のアルコール部分が 3 級のアルコールであることを特徴とする請求項 9 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 11】 アルカリ金属アルコキシド触媒の使用量が 3-メチルブタノンに対して、1～10 倍モルであることを特徴とする請求項 3～10 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 12】 イソ酪酸アルキルエステルと 3-メチルブタノンとをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下反応させ 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを合成する工程 1 と 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの反応液に酸を加えて中和し、水を添加して 2 層分離させて 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを油層として分離することにより単離する工程 2 を含むことを特徴とする請求項 3～11 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 13】 酸が硫酸、塩酸および硝酸から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 12 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法

【請求項 14】 請求項 12 または 13 に記載の製造方法で得られた 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを含む油層から、油層に含まれるイソ酪酸アルキルエステル、3-メチルブタノン、溶媒を蒸留により分離回収し、反応に再利用する 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 15】 請求項 3～14 のいずれかに記載の方法により得られた 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩を反応させる工程 3 を含むことを特徴とする 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 16】 金属塩が、金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩およびリン酸塩からなる群の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 15 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 17】 金属塩が、金属の塩化物および／または硝酸塩であることを特徴とする請求項 16 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 18】 金属塩の金属が、遷移金属および／またはアルカリ土類金属の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 15～17 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 19】 金属が、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Zr、Hf および Cu からなる群より選ばれた 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 20】 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩との反応において、溶媒として親水性溶媒を使用することを特徴とする請求項 15～19 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 21】 親水性溶媒が炭素数 1～4 個のアルコール類であることを特徴とする請求項 20 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体

の製造方法。

【請求項 22】 アルコール類がメタノールであることを特徴とする請求項 21 に記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 23】 反応終了後、水を添加して、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を析出させて、単離することを特徴とする請求項 15～22 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 24】 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体が、金属 1 原子に対し、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンが 2～4 分子配位している金属錯体であることを特徴とする請求項 15～23 のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【請求項 25】 請求項 15～24 に記載の方法により得られた 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を原料として、金属または金属化合物を製造することを特徴とする金属または金属化合物の製造方法。

【請求項 26】 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を蒸気化して使用することを特徴とする請求項 25 に記載の金属または金属化合物の製造方法。

【請求項 27】 化学気相成長法を用いることを特徴とする請求項 26 に記載の金属または金属化合物の製造方法。

【請求項 28】 金属または金属化合物が金属酸化物であることを特徴とする請求項 25～27 のいずれかに記載の金属酸化物の製造方法。

【請求項 29】 金属酸化物が金属酸化物被膜であることを特徴とする請求項 28 に記載の金属酸化物被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は例えば MOCVD (有機金属化学気相成長法、metalorganic chemical vapor deposition) 原料などの揮発性有機金属錯体の配位子として有用な、 β -ジケトン化合物、特に 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン (DMHD

と略すことがある。)の製造方法に関する。

【0002】

さらに、その2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを使用した、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法および該金属錯体を使用した金属または金属化合物の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

無機あるいは金属薄膜製造プロセスとしてMOCVDは現在広く応用されている。MOCVD原料としては金属アルコキシドや β -ジケトン錯体等が開発されている。その中で2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンや2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンは比較的多種の金属と揮発性錯体をつくる事が知られているが、高価なため工業的にはあまり普及していない。

【0004】

2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法としては、クライゼン縮合による方法が良く知られている。例えばJ. Am. Chem. Soc., 66, 1220 (1944) (非特許文献1)ではピバリン酸エチルエステルとピナコロン(3, 3-ジメチル-2-ブタノン、tert-ブチルメチルケトン)をナトリウムアミド触媒を用いて反応させ2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンを収率28%で合成している。また、この報文では、ナトリウムエトキシドを用いた、メチルケトンとエステルとのアシル化反応も記載されているが、高級エステルを用いた場合には反応性に劣る旨が報告されている。

【0005】

またJ. Org. Chem., 27, 1036 (1962) (非特許文献2)では水素化ナトリウム触媒でピバリン酸メチルエステルとピナコロンを反応させて2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンを収率60~70%で合成している。

【0006】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの合成例としてはクライゼン縮合

反応を用いた報告例（非特許文献3、非特許文献4）があるが、何れも触媒として金属ナトリウムと同様に取り扱いの困難な水素化ナトリウムやナトリウムアミドを用いており安全上問題があり、またそれに付随した安全対策が必要であり、工業的に用い難い。

【0007】

その他マロン酸クロリドと $t\text{-BuMgCl}$ （ $t\text{-Bu}$ は $t\text{ert}$ -ブチル基）とのグリニャール反応による合成法や、 $t\text{-BuCu}(\text{Li})\text{SPh}$ との反応による合成法なども報告されているが、 -70°C 程度の極低温が必要で、且つ取り扱いも非常に難しいなど工業的实施には問題がある。

【0008】

このように2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを製造する操作が簡便で安価な工業的に有利な方法はこれまで知られておらず、更なる改善が望まれている。

【0009】

【非特許文献1】 J. Am. Chem. Soc., 66, 1220 (1944)

【非特許文献2】 J. Org. Chem., 27, 1036 (1962)

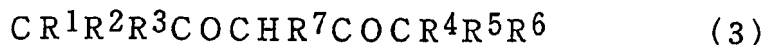
【非特許文献3】 Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., vol. 46, No. 6, 256 (1968)

【非特許文献4】 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 495, 63 (1998)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、式(3)



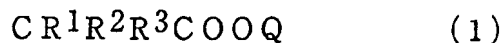
(但し、 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、かつ $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ の少なくとも一つは水素原子である。 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表される β -ジケトン化合物を得ることのできる工業的に有利な製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0011】

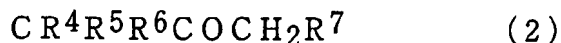
特に、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを簡便かつ安価に得ることが出来る、工業的に有利な製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0012】

より具体的には、本発明は、式 (1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、Qはアルキル基を示す。) で表されるエステル化合物と式 (2)



(但し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。) で表されるケトン化合物とを反応することにより、式 (3) で表される β -ジケトン化合物、特に2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを製造するに際し、アルカリ金属アルコキシド触媒を使用可能な方法を提供することを課題の一つとする。

【0013】

すなわち、イソ酪酸アルキルエステルと3-メチルブタノンを原料として2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを製造するに際し、アルカリ金属アルコキシドを触媒として使用できる方法を提供することを課題の一つとする。

【0014】

また、上記のように製造した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩とを反応させ、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を製造する方法と提供することを課題の一つとする。

【0015】

また、上記で製造した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を用いた金属または金属化合物の製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の従来の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、イソ酪酸アルキルエステルと3-メチルブタノンをイソ酪酸アルキルエステルを溶媒として使用し、反应当初にそれ以外の溶媒を使用しないで反応させるかまたはアミ

ド系または尿素系の溶媒中で反応させることにより、取り扱いの容易なアルカリ金属アルコキシド触媒を用いて、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

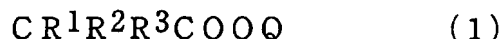
また、その様にして製造した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンは、金属塩と反応させることにより、容易に2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体とすることができる。

【0018】

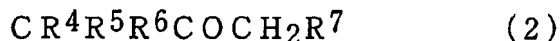
すなわち、本発明は例えば下記の事項からなる。

【0019】

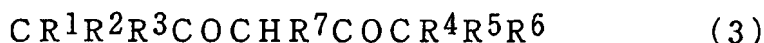
[1] 式(1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、Qはアルキル基を示す。)で表されるエステル化合物と式(2)



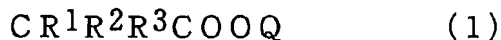
(但し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させる工程1を含むことを特徴とする式(3)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、上記と同じ意味を示し、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の少なくとも一つは水素原子である。)で表される β -ジケトン化合物の製造方法。

【0020】

[2] 式(1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、Qはアルキル基を示す。)で表されるエステル化合物、アミド系溶媒および尿素系溶媒から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を溶媒として使用することを特徴とする[1]に記載の β -ジケトン化合物の製造方法。

【0021】

[3] 式(1)で表される化合物がイソ酪酸アルキルエステルであり、式(2)で表される化合物が3-メチルブタノンであり、式(3)で表される化合物が2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンであることを特徴とする[1]に記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0022】

[4] イソ酪酸アルキルエステルを溶媒として使用し、それ以外の溶媒を使用しないで反応させることを特徴とする[3]に記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0023】

[5] 溶媒としてアミド系溶媒または尿素系溶媒を使用することを特徴とする[3]に記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0024】

[6] 溶媒がN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンから選ばれる溶媒の1種または2種以上であることを特徴とする[5]に記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0025】

[7] 溶媒がN,N-ジメチルホルムアミドおよび/または1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンであることを特徴とする[6]に記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0026】

[8] 溶媒使用量が3-メチルブタノンの3質量倍～30質量倍であることを特徴とする[4]～[7]のいずれかに記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0027】

[9] アルカリ金属アルコキシド触媒のアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムであることを特徴とする[3]～[8]のいずれかに記載の2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0028】

[10] アルカリ金属アルコキシド触媒のアルコール部分が3級のアルコールであることを特徴とする[9]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0029】

[11] アルカリ金属アルコキシド触媒の使用量が3-メチルブタノンに対して、1~10倍モルであることを特徴とする[3]~[10]のいずれかに記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0030】

[12] イソ酪酸アルキルエステルと3-メチルブタノンとをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下反応させ2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを合成する工程1と2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの反応液に酸を加えて中和し、水を添加して2層分離させて2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを油層として分離することにより単離する工程2を含むことを特徴とする[3]~[11]に記載のいずれかに記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0031】

[13] 酸が硫酸、塩酸および硝酸から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする[12]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法

[14] [12] または [13] に記載の製造方法で得られた2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを含む油層から、油層に含まれるイソ酪酸アルキルエステル、3-メチルブタノン、溶媒を蒸留により分離回収し、反応に再利用する2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの製造方法。

【0032】

[15] [3]~[14]のいずれかに記載の方法により得られた2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩を反応させる工程3を含むことを特徴とする2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0033】

[16] 金属塩が、金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩およびリン酸塩からなる群の1種または2種以上であることを特徴とする[15]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0034】

[17] 金属塩が、金属の塩化物および/または硝酸塩であることを特徴とする[16]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0035】

[18] 金属塩の金属が、遷移金属および/またはアルカリ土類金属の1種または2種以上であることを特徴とする[15]～[17]のいずれかに記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0036】

[19] 金属が、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Zr、HfおよびCuからなる群より選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする[18]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0037】

[20] 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩との反応において、溶媒として親水性溶媒を使用することを特徴とする[15]～[19]のいずれかに記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0038】

[21] 親水性溶媒が炭素として1～4個を含むアルコール類であることを特徴とする[20]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0039】

[22] アルコール類がメタノールであることを特徴とする[21]に記載の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0040】

[23] 反応終了後、水を添加して、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタン

ジオン金属錯体を析出させて、単離することを特徴とする [15] ~ [22] のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0041】

[24] 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体が、金属 1 原子に対し、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンが 2 ~ 4 分子配位している金属錯体であることを特徴とする [15] ~ [23] のいずれかに記載の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【0042】

[25] [15] ~ [24] に記載の工程 3 により得られた 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を原料として、金属または金属化合物を製造することを特徴とする金属または金属化合物の製造方法。

【0043】

[26] 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を蒸気化して使用することを特徴とする [25] に記載の金属または金属化合物の製造方法。

【0044】

[27] 化学気相成長法を用いることを特徴とする [26] に記載の金属または金属化合物の製造方法。

【0045】

[28] 金属または金属化合物が金属酸化物であることを特徴とする [25] ~ [27] のいずれかに記載の金属酸化物の製造方法。

【0046】

[29] 金属酸化物が金属酸化物被膜であることを特徴とする [28] に記載の金属酸化物被膜の製造方法。

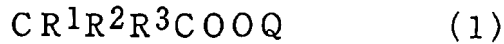
【0047】

【発明の実施の形態】

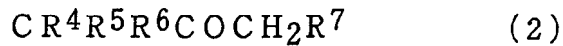
以下本発明の詳細について説明する。

【0048】

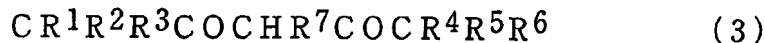
本発明は、式 (1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、Qはアルキル基を示す。) で表されるエステル化合物と式(2)



(但し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。) で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させ、式(3)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、上記と同じ意味を示し、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の少なくとも一つは水素原子である。) で表される β -ジケトン化合物を製造することが特徴の一つである。

【0049】

以下、 β -ジケトン化合物として、特に有用な2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを例として説明する。

【0050】

本発明の方法はイソ酪酸アルキルエステル及び3-メチルブタノンから有機溶媒中でアルカリ金属アルコキシド触媒を用いて、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを製造する方法に関するものである。本発明で用いられるイソ酪酸アルキルエステルは、式(1)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がの二つがメチル基、一つが水素原子である構造であるが、エステルのアルコール部分であるQはアルキル基であれば特に制限はない。通常炭素数1個～6個のアルキル基であるのが好ましい。例えば、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル等を例示することができる。

【0051】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン以外の本発明の β -ジケトン化合物を製造する場合には式(1)の化合物として、イソ酪酸アルキルエステル以外にプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、ピバリン酸メチル、吉草酸メチル等も使用することができる。

【0052】

Qにフェニル基を用いた場合、エステル反応性は向上するものの、脱離するフェノールの酸性が強い為、触媒と反応してアルカリ性の弱いアルカリ金属フェノキシドを生成し、反応を著しく阻害する。

【0053】

出発原料である3-メチルブタノン、特に制約はなく市販のものを用いることが出来る。

【0054】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタジオン以外の本発明の β -ジケトン化合物を製造する場合には式(2)の化合物として、3-メチルブタノン以外にピナコロン(3, 3-ジメチル-2-ブタノン)、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン等も使用することが出来る。

【0055】

本発明の反応は使用する溶媒により反応性が著しく異なるが、反応当初には特別溶媒を使用せず、イソ酪酸アルキルエステルを大量に使用し、溶媒とすることができる。

【0056】

イソ酪酸アルキルエステル以外の溶媒を使用する場合には、アミド系溶媒または尿素系溶媒を用いると反応が促進される。アミド系溶媒としては、反応条件下で液状であり、アミド結合を有する化合物、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)があげられ、尿素系溶媒としては、反応条件下で液状であり、尿素結合を有する化合物、例えば、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)があげられる。特にDMFやDMIは、カルボニル基に対して α 位に水素が存在せずカルボアニオンを生成しないので、カルボアニオンとケトンやエステルとの縮合反応による副反応を抑制できるため好ましい。これらの溶媒は単独でも2種以上混合しても使用可能であり、さらに、反応に悪影響が無い限り他の溶媒を併用することは可能であるが(例えば、触媒のアルカリ金属アルコキシドと作用、反応するような溶媒は使用できない。)、アミド系または尿素系

以外の溶媒のみを用いると反応性は著しく低下する。使用する溶媒は水を含有していると反応を阻害する為、脱水して使用することが望ましい。

【0057】

本発明のイソ酪酸アルキルエステルを溶媒として使用する場合の使用量、アミド系または尿素系溶媒の使用量としては、下限値は反応系の攪拌が可能である限り制限されない。また、上限値は特に制限はないが、反応系が希薄すぎると生産性、反応性が低下するので好ましくはない。すなわち、溶媒の使用量は、3-メチルブタノンに対して、質量基準では、0～50質量倍使用するのが好ましい。より好ましくは1～40質量倍であり、殊更好ましくは、1～30質量倍である。また、溶媒の使用量は、3-メチルブタノンに対して、モル基準では、0～70倍モル使用するのが好ましい。より好ましくは0.2～50倍モルであり、殊更好ましくは、0.5～20倍モルである。

。

【0058】

反応に使用するイソ酪酸アルキルエステルの量は3-メチルブタノンに対し、0.5～10倍モル、好ましくは1～5倍モル、更に好ましくは1.1～3倍モルが使用される。イソ酪酸アルキルエステルに対し3-メチルブタノンの量が多すぎると、3-メチルブタノンの自己縮合による影響が大きくなり収率が低下する為好ましくない。逆に多すぎる場合は未反応のイソ酪酸アルキルエステルを多量に回収しなくてはならない。しかし、イソ酪酸アルキルエステルを溶媒として使用した場合には、原料としてのイソ酪酸アルキルエステルと溶媒のイソ酪酸アルキルエステルは反応系内では区別される訳ではないので、イソ酪酸アルキルエステルは3-メチルブタノンに対し、10～30質量倍使用されることになる。

【0059】

イソ酪酸アルキルエステルおよび3-メチルブタノンの添加方法は特に制限は無く、反応開始前に一括で仕込むことや、先に3-メチルブタノンを仕込んでイソ酪酸アルキルエステルを徐々に添加する、或いはイソ酪酸アルキルエステルと3-メチルブタノンを同時に添加することも可能であるが、好ましくは3-メチルブタノンの自己縮合を防止する為に、イソ酪酸アルキルエステルが3-メチル

ブタノンよりも反応液中で過剰になるように、先にイソ酪酸アルキルエステルを仕込み、3-メチルブタノンを徐々に添加することが望ましい。イソ酪酸アルキルエステルや3-メチルブタノンの添加は、そのまま添加してもよいし、使用する溶媒に溶解して添加してもよい。

【0060】

反応温度は0℃～150℃の範囲内、好ましくは20℃～100℃の範囲内であることがよい。反応温度が低い場合は、反応性が悪くなり反応時間が長くなり生産性が低下する。反応温度が高い場合は、アルカリによる溶媒の分解や副反応の促進などの影響により収率が低下する。

【0061】

反応に使用されるアルカリ金属アルコキシド触媒は、どのような化合物でも使用可能であるが、好ましいアルカリ金属はナトリウムまたはカリウムであり、更に好ましくはカリウムが使用される。アルコキシドを形成するアルコールは、炭素数1～6の枝分かれしていてもよいアルキル基を有するモノアルコールが通常用いられるが、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールがあげられる。）、アルキル基の炭素鎖の一部が酸素で置換したアルコキシアルコール（例えば、エチレングリコールのモノアルキルエーテルがあげられる。）でも構わない。好ましくは、3級のアルキル基を有するアルコールがよい。例えばtert-ブトキシカリウムが例示される。

【0062】

これらアルカリ金属アルコキシド触媒は単独でも二種以上を任意の割合で組み合わせ使用しても良い。加える塩基の量は、少ない場合は反応性が悪く、また多すぎる場合はアルカリによる溶媒の分解や副反応による収率低下を招く。3-メチルブタノン1モルに対して1～10モルの範囲内とするのがよい。

【0063】

イソ酪酸アルキルエステルと3-メチルブタノンをアルカリ金属アルコキシド触媒のもとにクライゼン縮合反応することにより2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを合成した場合、生成した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンはアルキル金属塩として存在する。2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジ

オンを単離するには、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンのアルカリ金属塩を酸で中和してフリー体化する。

【0064】

使用する酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸、ギ酸、酢酸、などの有機酸、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一スズ、塩化アルミ等のルイス酸が例示できる。好ましくは硫酸、塩酸、硝酸が用いられる。これらの酸成分は単独でも2種以上を任意の割合で組み合わせて使用しても良い。加える酸の量は生成した反応に使用したアルカリ金属アルコキシド触媒に対して当量以上であれば良い。中和時には発熱するので必要に応じて冷却する。

【0065】

反応により生成した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを回収する為に反応液に水を加えて、反応により生成した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン、イソ酪酸アルキルエステル、3-メチルブタノン及び溶媒からなる油層と水、溶媒、及び無機塩からなる水層に2層分離させ、分離回収する。この際2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンは疎水性基を持つので殆ど水に溶けない為、抽出助剤が無くても良好な回収率で得られるが、必要ならば炭化水素やエーテル、芳香族炭化水素等を加えて抽出してもよい。

【0066】

このようにして分離した油層は必要に応じて蒸留精製することが可能である。イソ酪酸アルキルエステル、3-メチルブタノン及び目的物より低沸点の溶媒は、容易に除去回収し反応に再利用することができる。

【0067】

前記本発明の方法で製造した2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを金属錯体とする方法は特に制限はなく、例えば、Inorganic Synthesis, 11 (1968)、Inorganic Synthesis, 31 (1997)に記載の方法を用いて製造することができるが、通常は有機溶媒中で金属塩と反応させることにより製造できる。

【0068】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体の金属としては、 β -ジ

ケトンと金属錯体を形成できる金属であれば、特に制限はないが、好ましいものは、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Zr、Hf、Sn、Fe、Al、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、Pd、Cd、InおよびCuである。アルカリ土類金属としては、例えば、Sr、Baがあげられ、希土類金属としては、例えば、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Tmをあげることができる。

【0069】

また、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンが配位しやすい数から考えて、2~4価のイオンとなっている金属が好ましい。配位数は金属イオンがn価であれば、通常n個の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンが金属1個に配位する。

【0070】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンとの反応に用いる金属塩は、特に制限はないが、無機系のイオンの塩であることが好ましい。例えば、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩をあげることができる。特に好ましくは、硝酸塩、塩化物である。これらの塩は、単独でも混合物として用いてもよい。

【0071】

使用量の比は、金属塩の金属の価数により異なるが、金属の価数がnの場合には、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを $n \times 0.9 \sim n \times 1.5$ 倍モル使用することが好ましい。

【0072】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンと金属塩との反応に用いる溶媒は、有機溶媒であれば、特に制限はなく用いることができる。好ましくは金属塩を溶解しうる溶媒である。従って、極性溶媒、特に親水性の溶媒が好ましく、特に好ましくは、炭素を1個から4個有するアルコール系の溶媒である。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールをあげることができる。

【0073】

反応温度は、溶媒の融点以上、沸点以下の温度であり、特に室温付近で反応す

れば、何ら問題はない。従って、10℃～40℃の温度が好ましく特に好ましくは15℃～35℃である。

【0074】

反応により得られた2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体は、溶媒が疎水性の場合は濃縮することにより得られるが、通常使用する親水性の溶媒の場合には、水を添加することにより、固体として、析出してくるので、濾過、遠心分離等により単離することが可能である。金属によっては、水を特別添加しなくとも析出してくることもある。

【0075】

2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体は、公知の化学気相成長法により金属酸化物とすることができる（例えば、第4版実験化学講座13、46頁）。例えば、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を蒸気とし、酸素を含むガスと混合し、加熱することにより、金属酸化物とすることができる。

【0076】

このようなプロセスの代表例としては、MOCVDがあげられる。MOCVDは、有機金属化合物を原料とし、基板近傍で熱分解させることにより結晶成長を行う技術の総称であり、現在、化合物半導体をはじめ、磁性体、強誘電体薄膜、高温超伝導体結晶など酸化物形成技術として利用されている。具体的には、減圧反応器内で基板を加熱し、基板近傍に有機金属化合物ガスおよび必要に応じ酸素を導入し、高周波電力による誘導加熱やプラズマ発生によって、基板表面あるいは基板近傍で熱分解反応を行い、基板表面に金属膜や酸化物膜を形成する。

【0077】

MOCVDでは、原料の有機金属化合物として、本発明で得られる β -ジケトン金属錯体やその誘導体を用いることは知られており、配位子である β -ジケトンの側鎖の炭化水素基を適宜に選択することによって、有機金属化合物の分解性や蒸発温度を制御することができる。

【0078】

【実施例】

以下、実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】

以下の実施例における β -ジケトンの定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った（分析条件は下記に示す）。 β -ジケトン は東京化成工業株式会社の純度 97% 以上の試薬を純度 97% の標準品として用いた。

【0080】

<ガスクロマトグラフィー条件>

装置：島津製作所株式会社製 GC-14A

スプリット法（スプリット比 60）

カラム：J & W 社製 DB-5 0.25 mm ϕ \times 30 m 膜厚 0.25 μ

キャリアーガス：ヘリウム

注入量：1 μ L

INJ. TEMP. : 250 $^{\circ}$ C

DET. TEMP. (FID) : 280 $^{\circ}$ C

温度プログラム：50 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 min. hold \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min. で 250 $^{\circ}$ C まで昇温

定量方法：内部標準法（内部標準物質：ナフタレン）

<実施例 1>

DMF 103 g、tert-ブトキシカリウム 1.33 モル (149 g) を 1 L 四つ口フラスコに入れ、メカニカルスターラーで攪拌しながら 50 $^{\circ}$ C まで加熱し、イソ酪酸エチルエステル 2.64 モル (307 g) と 3-メチル-2-ブタノン 0.88 モル (75.6 g) を混合した液を滴下ロートで 3 時間かけて添加し、更に 8 時間加熱攪拌を続けた。ガスクロマトグラフィーにより液中 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンが 0.68 モル (107 g) 生成している事を確認した。（収率 77.3% (3-メチルブタノンベース)）

<実施例 2 ~ 12>

原料のケトンとエステルの種類を変えた以外（使用原料のモル数を同じにした）は実施例 1 と同様に β -ジケトン を合成した。その結果を表 1 に示す。

【0081】

【表1】

表1

実施例	原料		生成物	収率
	エステル	ケトン	β -ジケトン	
1	イソ酪酸エチル	3-メチル-2-ブタノン	2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン	77%
2	酢酸エチル	ピナコロン	2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサンジオン	35%
3	酢酸エチル	メチルイソプロピルケトン	2-メチル-3, 5-ヘキサンジオン	63%
4	プロピオン酸エチル	ピナコロン	2, 2-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン	76%
5	プロピオン酸メチル	メチルイソプロピルケトン	2-メチル-3, 5-ヘプタンジオン	55%
6	プロピオン酸メチル	メチルエチルケトン	3, 5-ヘプタンジオン	45%
7	酢酸エチル	メチルエチルケトン	2, 4-ヘキサンジオン	35%
8	酪酸メチル	ピナコロン	2, 2-ジメチル-3, 5-オクタジオン	48%
9	酪酸メチル	メチルイソプロピルケトン	2-メチル-3, 5-オクタジオン	60%
10	酪酸メチル	メチルプロピルケトン	4, 6-ノナンジオン	54%
11	ピバリン酸メチル	メチルイソプロピルケトン	2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオン	61%
12	吉草酸メチル	ピナコロン	2, 2-ジメチル-3, 5-ノナンジオン	50%

【0082】

<比較例 1>

実施例 1 の方法と同様にイソ酪酸エチルをイソ酪酸フェニルに変えて反応したところ、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンは生成しなかった。

<実施例 13>

実施例 1 の方法で合成した 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを含む反応液に濃塩酸 133.7 g を加え、更に水 773 g を加えたところ油層と水層に 2 層分離した。回収した油層を GC により分析したところ 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンの回収率は 99.5% であった。

<実施例 14>

30% 純度のナトリウムメチラートメタノール溶液 14.5 g (0.081 モル) をメタノール 51.4 g に攪拌しながら溶解し、室温まで冷却した。97% 純度の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン 12.65 g (0.081 モル) を少量ずつ添加した。純度 81.3% の $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (定量により純度を求めた。) 12.63 g (0.0268 モル) を 63.2 g のメタノールに溶解して、30 分かけて 25~28℃ で添加した。1 時間反応させ、析出した結晶を濾別した。得られた結晶を酪酸エチルを溶媒として再結晶し、トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) イットリウム 7.46 g (収率 50.2%) を得た。

<実施例 15>

30% 純度のナトリウムメチラートメタノール溶液 66.9 g (0.372 モル) をメタノール 178 g に溶解し、室温まで冷却した。88% 純度の 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン 66.0 g (0.377 モル) を攪拌しながら滴下した。純度 99% の $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 50.0 g (0.124 モル) を 12.0 g のメタノールに溶解して、30 分かけて 25~28℃ で添加した。1 時間反応させ、析出した結晶を濾別し、得られた溶液に水 400 g を 1 時間 30 分かけて滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌し、得られた結晶を遠心分離により取り出し、乾燥した。トリス (2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト) 鉄 62.0 g (収率 95.9%) を得た。

<実施例16>

メタノール300gに攪拌しながら87%の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン77.1g (0.429モル)を滴下した液に、99%純度のZrC₁₄25.0g (0.106モル)をメタノール100gに溶解し、室温に冷却した溶液を5分程度で滴下した。1時間、攪拌、反応させ、水1000gを1時間かけて添加し、1時間攪拌した。20%NaOH溶液でpH6.6に調整し、得られて結晶を遠心分離で取得した。乾燥後、テトラキス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジルコニウム74.5g (収率97.5%)を得た。

<実施例17>

30%純度のナトリウムメチラートメタノール溶液7.20g (0.0400モル)をメタノール20gに溶解し、室温まで冷却した。87%純度の2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン7.19g (0.0400モル)を攪拌しながら滴下した。Cu(NO₃)₂·6H₂O4.83g (0.0300モル)を添加した。1時間反応させた後、水100gを30分かけて添加した。さらに1時間攪拌後、得られた結晶を濾過、回収し、乾燥して、ビス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)銅7.23g (収率88.2%)を得た。

<実施例18、比較例2>

実施例11で製造したY(DMHD)₃を用いてMOCVD法によりY₂O₃の成膜を行った結果(実施例18)を示す。また、比較のためY(DPM)₃で行った結果(比較例2)も併せて示す(DPM: 2, 2, 6, 6-テトラメチル3, 5-ヘプタンジオン、別名: ジピバロイルメタン)。

【0083】

原料錯体はメタノールに20wt%溶解させて、定量ポンプで気化器に送液した。

【0084】

この時Y(DMHD)₃とY(DPM)₃は時間あたり同じモルになる量で行った。

MOCVD法の条件は以下の通り。

【0085】

キャリアガス：窒素

気化器温度：250℃

基材：Si (100)

成膜時間：25分

基材温度 350℃の時、原料に Y (DMHD)₃を用いた場合、450 nm の Y₂O₃膜が成膜された。一方同条件で原料に Y (DPM)₃を用いたところ 150 nm の Y₂O₃が成膜された。

【0086】

同様に基材温度 300℃で成膜したところ Y (DMHD)₃を用いた場合は Y₂O₃の膜が生成した事が確認されたが、Y (DPM)₃を使用した場合は Y₂O₃膜が確認されず、DHMDでは低温での成膜が可能である事が確認できた。

【0087】

【発明の効果】

本発明により、取り扱いの容易なアルカリ金属アルコキシドを触媒として用いることが可能となり、温和な条件で、設備的にも多額の投資の必要なしに、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンを安価に製造できる。

【0088】

製造した 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンは金属と配位して錯体を合成可能であり、MOCVD原料である 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を安価に提供可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イソ酪酸アルキルエステルのようなエステル化合物と、3-メチルブタノンのようなケトン化合物とを原料として、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンのようなβ-ジケトン化合物を製造するに際し、アルカリ金属アルコキシドを触媒として使用できる方法を提供することを課題の一つとする。

【解決手段】 本発明は、 $CR^1R^2R^3COOQ$ で表されるエステル化合物と、 $CR^4R^5R^6COCH_2R^7$ で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させる工程1を含むことを特徴とする $CR^1R^2R^3COCHR^7COCHR^4R^5R^6$ で表されるβ-ジケトン化合物の製造方法に関する。

(但し、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示、かつ $R^1\sim R^6$ の少なくとも一つは水素原子である。)

【選択図】 なし

特願 2003-165200

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社